



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Shigeaki OHMI

GAU:

SERIAL NO: 10/658,467

EXAMINER:

FILED: September 10, 2003

FOR: METHOD OF RENEWAL OF FORMING MOLD AND METHOD OF PREPARATION OF OPTICAL ELEMENT

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2002-264959	September 11, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Masayasu Mori

Registration No. 47,301

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

10/658,467

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    9 月 1 1 日  
Date of Application:

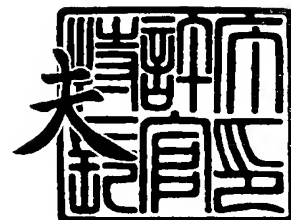
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 6 4 9 5 9  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 2 6 4 9 5 9 ]

出      願      人                      H O Y A 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月    8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 3 5 5 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 A25106H

【提出日】 平成14年 9月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

    【氏名】 近江 成明

【特許出願人】

    【識別番号】 000113263

    【氏名又は名称】 ホーヤ株式会社

【代理人】

    【識別番号】 110000109

    【氏名又は名称】 特許業務法人特許事務所サイクス

    【代表者】 今村 正純

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 170347

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 0205374

【プルーフの要否】 要

**【書類名】 明細書****【発明の名称】 成形用型の再生方法及び光学素子の製造方法****【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** 成形面に炭素系被覆層を有する成形用型から前記被覆層を除去することを含む、成形用型の再生方法であって、前記被覆層の除去を水素系ガスのプラズマによるエッチングまたはUVオゾン処理により行うことを特徴とする成形用型の再生方法。

**【請求項 2】** 前記水素系ガスが、水素ガスまたは水素ガスとアルゴンガスとの混合ガスである請求項 1 に記載の再生方法。

**【請求項 3】** 前記UVオゾン処理中に、成形面に炭素系被覆層を有する成形用型を100℃以上600℃以下に加熱することを特徴とする請求項 1 に記載の再生方法。

**【請求項 4】** 水素系ガスのプラズマによるエッチングまたはUVオゾン処理を施す前に、成形面を酸溶液またはアルカリ溶液で洗浄することを含む請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の再生方法。

**【請求項 5】** 被覆層が除去された成形面上に炭素系被膜を成膜することをさらに含む、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の再生方法。

**【請求項 6】** 前記エッチングまたはUVオゾン処理に付される成形用型は、被覆層が劣化したものである請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の再生方法。

**【請求項 7】** 成形面に炭素系被覆層を有する成型型で、加熱軟化したガラス素材をプレス成形することを含むガラス光学素子の製造方法であって、前記成型型は、成形面に炭素系被覆層を有する成型型の前記被覆層を水素系ガスのプラズマによるエッチングまたはUVオゾン処理で除去し、次いで、被覆層が除去された成形面上に炭素系膜を被覆することで再生されたものであることを特徴とする、ガラス光学素子の製造方法。

**【請求項 8】** 前記エッチングまたはUVオゾン処理に付される成形用型は、被覆層が劣化したものである請求項 7 に記載の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、ガラス素材をプレス成形してレンズ、プリズム等のガラス光学素子を製造するために使用される光学素子成形用型について、その成形面にある被覆層が劣化した場合、それを除去し、再生するのに適した成形用型の再生方法及びこの方法で再生された成形用型を用いるガラス光学素子の製造方法に関するものである。

**【0 0 0 2】****【従来の技術】**

ガラス光学素子のプレス成形用成形型には、その成形面に離型膜として炭素系の膜を設けることが知られている。この離型膜は、多数回のプレス成形を行なうと、消耗し、充分機能しなくなる。それでもプレスを続けると、ガラスが成形面に融着したり、型母材とガラスが反応して、型を損傷する。したがって、離型膜は所定回のプレス毎に除去し、改めて成膜するという再生作業を行なうことが必要になる。

**【0 0 0 3】**

従来、光学素子成形用型の再生方法として、特許文献1には、成形面に硬質炭素膜を有するガラス成形用型の上記硬質炭素膜を、酸素プラズマアッシングにより除去した後、フッ化水素またはその塩の水溶液により成形型の成形面を洗浄処理する、成形型の再生法が記載されている。また、特許文献2には、成形面に炭素系被膜を有するガラス成形用型の炭素系被膜を、フッ素系ガスもしくはフッ素系ガスと酸素との混合ガスの減圧プラズマエッチングにより除去した後、微小粒径の砥粒を用いた擦りを行ってエッチング後の残留物を除去する成形型の再生法が記載されている。また、特許文献3には、膜の一部分を酸素含有ガスのプラズマによりエッチングし、型母材がエッチングされる前にアルゴンガスのプラズマによるエッチングに切り替えて膜を除去する成形型の再生法が記載されている。

**【0 0 0 4】**

【特許文献1】 特開平2-38330号公報

【特許文献2】 特開平6-345447号公報

【特許文献3】 特許2505893号公報

## 【0 0 0 5】

## 【発明が解決しようとする課題】

特許文献1に記載されているとおり、酸素プラズマアッシングによって硬質炭素膜を除去しただけでは、母材表面が酸素のプラズマにより浸食され、母材表面に酸化層の変質層が生成し、この母材表面に炭素系被膜をした場合、炭素系被膜の母材表面への付着強度が弱くなり、プレス成形において、炭素系被膜のはく離など問題が発生する。そこで、フッ化水素またはその塩の水溶液により、成形型の成形面を洗浄処理する方法が記載されている。この洗浄処理により、母材表面の変質層の除去は可能である。しかし、この除去により母材表面がわずかに粗れ、成形型の再生を100回以上繰り返すと、プレス成型品の表面にクモリや白濁が発生するという問題がある。

## 【0 0 0 6】

特許文献2には、プラズマエッチング処理後に、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のダイヤモンド・ペーストを用いた擦り方法が記載されている。しかし、この方法では、成形面に残留するガラスの揮発成分などは除去できても、母材は硬質であるので、母材表面の酸化層、フッ化層などの変質層や粗れを除去することはできない。

## 【0 0 0 7】

また、特許文献3に記載されている方法では、母材表面のプラズマによる浸食を防止するために、型母材がエッチングする前に酸素ガスのプラズマによるエッチング又はアッシングからアルゴンガスのプラズマによるエッチング又はアッシングに切り替えて膜を除去する。しかし、この方法では、切り替えの判定が必要となる。ここで、切り替えの判断のために、プラズマの発光分析により、エッチング物質の発光強度をモニターしながらエッチングするなど、付加的な装置と工程を要することから、コスト高となる。また、酸素ガスとアルゴンガスの2つのプラズマの使用もエッチングコストを倍加する。

以上のように、従来の方法では、精度と経済性に優れた光学素子成形用型の再生方法は実現されていなかった。

## 【0 0 0 8】

そこで本発明の目的は、成形用型母材成形面の炭素系被覆層を除去し、再生す

る方法であって、成形用型母材表面にダメージを与えることなく、炭素系被膜を的確に除去でき、かつコストと時間も抑制された再生方法を提供することにある。

さらに本発明は、この再生方法により再生された成形用型を用いたガラス光学素子の製造方法を提供することにある。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するための本発明は以下の通りである。

〔請求項1〕 成形面に炭素系被覆層を有する成形用型から前記被覆層を除去することを含む、成形用型の再生方法であって、前記被覆層の除去を水素系ガスのプラズマによるエッチングまたはUVオゾン処理により行うことを特徴とする成形用型の再生方法。

〔請求項2〕 前記水素系ガスが、水素ガスまたは水素ガスとアルゴンガスとの混合ガスである請求項1に記載の再生方法。

〔請求項3〕 前記UVオゾン処理中に、成形面に炭素系被覆層を有する成形用型を100℃以上600℃以下に加熱することを特徴とする請求項1に記載の再生方法。

〔請求項4〕 水素系ガスのプラズマによるエッチングまたはUVオゾン処理を施す前に、成形面を酸溶液またはアルカリ溶液で洗浄することを含む請求項1～3のいずれか1項に記載の再生方法。

〔請求項5〕 被覆層が除去された成形面上に炭素系被膜を成膜することをさらに含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の再生方法。

〔請求項6〕 前記エッチングまたはUVオゾン処理に付される成形用型は、被覆層が劣化したものである請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

〔請求項7〕 成形面に炭素系被覆層を有する成形型で、加熱軟化したガラス素材をプレス成形することを含むガラス光学素子の製造方法であって、前記成形型は、成形面に炭素系被覆層を有する成形型の前記被覆層を水素系ガスのプラズマによるエッチングまたはUVオゾン処理で除去し、次いで、被覆層が除去された成形面上に炭素系膜を被覆することで再生されたものであることを特徴とする、ガラス光学素子の製造方法。

〔請求項 8〕前記エッチングまたは UV オゾン処理に付される成形用型は、被覆層が劣化したものである請求項 7 に記載の製造方法。

#### 【0010】

本発明は、成形面に炭素系被覆層を有する成形用型から前記被覆層を除去することを含む、成形用型の再生方法である。

本発明の方法によって再生される成形用型は、成形面に炭素系被覆層を有するものであり、型母材として用いられる材料は、光学的鏡面への加工が可能であること、プレス衝撃に耐える機械的強度をもつことなどを考慮して選択される。そのような観点から選択される材料は、例えば、SiC、WC、TiC、TaC、BN、TiN、AlN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、W、Ta、Mo、サーメット、サイアロン、ムライト、カーボン・コンポジット（C/C）、カーボンファイバー（CF）、WC-Co 合金、ステンレス等を挙げることができる。特に SiC、WC、TiC、TaC、WC-Co 合金、ステンレスを型母材とする成形用型の再生方法において、後述する選択比が有利に働くという理由で、本発明の効果が顕著に得られる。

#### 【0011】

成形面に施された炭素系被膜は、炭素をその主成分として含有する被膜であり、例えば、ダイヤモンド状炭素膜（以下、DLC）、水素化ダイヤモンド状炭素膜（以下、DLC:H）、テトラヘドラルアモルファス炭素膜（以下、ta-C）水素化テトラヘドラルアモルファス炭素膜（以下、ta-C:H）、アモルファス炭素膜（以下、a-C）、水素化アモルファス炭素膜（以下、a-C:H）等から選ばれることができる。但し、これらの炭素膜に限定されない。

#### 【0012】

〔水素系ガスのプラズマによるエッチング〕

本発明の成形用型の再生方法の第 1 の態様では、成形用型が有する被覆層の除去を水素系ガスのプラズマによるエッチングにより行う。

水素系ガスのプラズマによるエッチングは、母材表面にダメージを与えることなく、炭素系被膜を除去できるという利点がある。

#### 【0013】



ここで、水素系ガスとは水素を含むガスであり、水素を1vol%以上含むガスが好ましく、水素を3vol%以上含むガスが特に好ましい。より具体的には、水素系ガスとしては、水素ガスもしくは水素ガスとアルゴンガスとの混合ガスを用いることが好ましい。アルゴンガスとの混合ガスは、水素ガスを1vol%以上含むガスが好ましく、水素を3vol%以上含むガスが好ましい。

#### 【0014】

また、エッチングとは、化学的反応を利用した表面層の除去手段であり、アッシングも含む。また、プラズマは、電離によって生じた荷電粒子を含む気体であり、プラズマには、イオンやラジカルの混合気体、イオンまたはラジカルから主になる気体を含む。

#### 【0015】

水素系プラズマによるエッチングは、例えば、反応性イオンエッチング(Reactive Ion Etching)方式もしくはダイレクトプラズマ(Direct Plasma)方式の公知の装置で行うことができ、そのような装置は、市販品として入手可能である。エッチング条件は、適用する装置に応じて、適宜選択される。標準条件は、プラズマ出力が100～2000Wであり、プラズマ出力が高すぎたり、低すぎたりするとプラズマが安定しない。プラズマモードはハードタイプ及びソフトタイプのいずれでも良い。基板温度は室温～300℃とすることができ、高すぎると、後述する選択比が低下し、低すぎるとエッチング速度が低下する傾向がある。常圧プラズマ処理装置では常圧を用い、減圧プラズマ処理装置では20～400Pa程度のガス圧を用いることで、安定したプラズマを発生することができる。

#### 【0016】

本発明の水素系ガスのプラズマによるエッチングは、対象物質に対する選択性が高いことを特徴とする。一般に、膜と母材とのエッチング速度の比率を選択比と呼び、水素は先行技術で使用されている酸素や $\text{CF}_4$ に比べて選択比が高く、膜を完全に除去するため、必要以上にエッチング処理をしても、母材表面は変質しない、という特性がある。即ち、炭素系膜をエッチングして除去したのち、水素系プラズマが型の母材に接触しても、型母材をエッチングすることはないため、仮にエッチング処理時間が必要以上に長くても、母材を変質し、損傷することが

ないという利点がある。

#### 【0017】

##### [UVオゾン処理]

本発明の成形用型の再生方法の第2の態様では、成形用型が有する被覆層の除去をUVオゾン処理により行う。

UVオゾン処理とは、紫外線によりオゾンを発生し、そのオゾンから分解生成した励起酸素原子の強い酸化力により、有機物の汚れを短時間に分解・輝発させる方法であり、超精密な洗浄や、殺菌、消臭に広く利用されている。また、薬品を使わないため環境への負荷が小さいというメリットもある。UV光源のパワーは、100W以上が好ましく、200W以上が特に好ましい。また、雰囲気中には酸素が必須であり、酸素濃度は5vol%以上が好ましく、10 vol%以上が特に好ましい。UVオゾン処理時間は、一般的に、数分～数時間である。UVオゾン処理（紫外線・オゾンプロセス）は、公知の装置での処理が可能である。

#### 【0018】

本発明の方法では、UVオゾン処理による炭素系被膜の分解・除去を加速するために、基材を加熱することが好ましい。しかし、加熱が600℃を超えると、一部の基材では、成形用型表面が酸化され、再び離型膜を成膜する際に離型膜の付着力が損なわれ、離型膜再生に支障をきたす場合がある。従って、UVオゾン処理における基材加熱は600℃以下が好ましい。さらに、UVオゾン処理における基材加熱は400℃以下が特に好ましい。一方、基板温度が100℃未満では、UVオゾン処理による炭素系被膜の分解・除去の速度は遅くなるので、UVオゾン処理における基材加熱は100℃以上が好ましい。また、基板温度は必ずしも一定である必要はなく、UVオゾン処理の始動時は基板温度を高く設定し、その後、徐々に低下するなど、温度を変化させることも可能である。

#### 【0019】

本発明のUVオゾン処理は、水素系ガスのプラズマによるエッチングの場合と同様に、対象物質に対する選択性が高いという利点がある。即ち、成形面上に設けられた炭素系膜を除去したのち、成形型母材を変質させたり、損傷することがない。

**【0020】**

連続プレス後の成形用型成形面の炭素皮膜上には、微小ながら若干のガラスもしくはガラスからの揮発成分などが付着・残留する場合がある。これらの中には、水素系プラズマによるエッチングやUVオゾン処理により除去しにくいものもある。そこで、本発明では、成形用型成形面の炭素系皮膜を、あらかじめ、酸溶液またはアルカリ溶液にて洗浄し、表面の付着物を除去することが好ましい。

**【0021】**

酸溶液としては、例えば、濃度1wt%～50 wt %のフッ酸、酸性フッ化アンモニウム水溶液、硝酸、硫酸、塩酸、硝酸と硫酸との混酸などを挙げることができる。また、アルカリ溶液としては、例えば、濃度5 wt %～70 wt %の水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液などを挙げることができる。酸溶液またはアルカリ溶液への浸漬時間は数分～数時間、浸漬液温は室温～50℃程度が好ましい。

**【0022】**

本発明の再生方法は、被覆層が除去された母材表面に炭素系被膜を成膜することとをさらに含む。

炭素系被膜は、前述の炭素系被膜であり、成膜は、例えば、DC-プラズマCVD法、RF-プラズマCVD法、マイクロ波プラズマCVD法、ECR-プラズマCVD法、光CVD法、レーザーCVD法等のプラズマCVD法、イオンプレーティング法などのイオン化蒸着法、スパッタ法、蒸着法やFCA (Filtered Cathodic Arc) 法等の手法によって行われることができる。

炭素系被膜の膜厚は、1nm～1μm程度であれば良く、特に2nm～100nmが好適である。膜厚が薄すぎると十分な離型性や耐久性が得られず、膜厚が厚過ぎると型母材との密着性が低下するという問題が生じる。

**【0023】**

本発明の再生方法は、前記エッチングまたはUVオゾン処理に付される成形用型は、被覆層が劣化したものであることができる。但し、それ以外の被覆層を有する成形用型にも適用できる。

また、本発明の再生方法は、レンズ、ミラー、グレーティング、プリズム等の

光学素子用成形型に限定されるものではなく、光学素子以外のガラス、プラスチック等の成形品用の成形型に対しても適用できることは言うまでもない。

#### 【0024】

##### [ガラス光学素子の製造方法]

本発明は、成形面に炭素系被覆層を有する成形型で、加熱軟化したガラス素材をプレス成形することを含むガラス光学素子の製造方法を包含する。このガラス光学素子の製造方法は、前記成形型が、成形面に炭素系被覆層を有する成形型の前記被覆層を水素系ガスのプラズマによるエッチングまたはUVオゾン処理で除去し、次いで、被覆層が除去された成形面上に炭素系膜を被覆することで再生されたものであることを特徴とする。炭素系被覆層の除去方法は、上記本発明の再生方法で説明した方法と同様である。さらに、被覆層が除去された成形面上に炭素系膜を被覆する。炭素系膜の被覆も、上記本発明の再生方法で説明した方法と同様に行うことができる。また、加熱軟化したガラス素材のプレス成形等は、公知の方法で実施できる。

#### 【0025】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

##### 実施例 1

図1は本発明に係わる光学素子成形用型の一つの実施態様を示すものである。図1中、1は型母材、2はガラス素材を成形する成形面に設けられた炭素皮膜（離型膜）である。

#### 【0026】

まず、光学素子成形用型について詳細に説明する。

型母材として、CVD法により作製した多結晶のSiCの成形面を $R_{max}=18\text{ nm}$ に鏡面研磨したものをを用いた（粗さ測定はAFM）。この型を良く洗浄した後、イオンプレーティング法成膜装置を用いて、成形面にDLC:H膜を成膜した。ESCAによる深さ方向分析の結果、DLC:H膜の厚さは80nmであり、顕微ラマン分析の結果、デイスオーダード（Disordered）クラスターとグラファイト（Graphite）クラスターの中距離秩序による $1380\text{ cm}^{-1}$ 付近（D-band）と $1580\text{ cm}^{-1}$ 付近（G-ba

nd) との 2 つのピークを確認し、膜構造が DLC:H であることを確認した。

#### 【0027】

所定の量に調整した光学ガラス (HOYA(株)製 M-BACD12、転移点 $T_g=500^{\circ}\text{C}$ 、軟化点 $T_s=540^{\circ}\text{C}$ ) の球状ガラス素材 (プリフォーム) を型のキャビティー内に置き、これを成形装置内に設置する。窒素ガス雰囲気中で、 $620^{\circ}\text{C}$  まで加熱して  $150\text{ kg/cm}^2$  の圧力で 1 分間加圧する。圧力を解除した後、冷却速度を  $-50^{\circ}\text{C/min}$  で  $480^{\circ}\text{C}$  になるまで冷却し、その後は  $-100^{\circ}\text{C/min}$  以上の速度で冷却を行い、プレス成形物の温度が  $200^{\circ}\text{C}$  以下に下がったら、成形物を取り出す。上記のようにして、HOYA 製 光学ガラス M-BACD12 を使用してレンズを成形した。連続成形においても、光学素子として、良好な成形品を得ることができる。

#### 【0028】

この様にして 1000 回成形を行った後の成形面を光学顕微鏡によって観察した結果、若干ながら、微小な融着および揮発物の付着が認められた。そこで、室温の 20% の酸性フッ化アンモニウム水溶液に 30 分間浸漬した。洗浄後、成形面を光学顕微鏡によって観察した結果、微小な融着および揮発物の付着は認められず、酸洗浄による除去を確認した。

#### 【0029】

次に、酸洗浄した光学素子成形用型を、図 2 に示す様にハードタイプモードのプラズマ処理装置チャンバー内の基板上にセットして、チャンバー内が  $5 \times 10^{-4}\text{ Torr}$  になるまで、真空排気した後、水素 3.5%、アルゴン 96.5% の混合ガスをチャンバー内が  $1 \times 10^{-2}\text{ Torr}$  になるまで導入しながら、放電を行いプラズマを発生させ、水素系プラズマによるエッチングの処理を 20 分間行った。このエッチングでは、一部アッシングも生じる。

エッチング後の成形面を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察した結果、残留物は認められず、DLC:H 膜が完全に除去された。また、AFM により粗さを測定した結果、 $R_{\text{max}}=19\text{ nm}$  であり、母材成形面の表面形状は保全されていた。

#### 【0030】

この処理後の光学素子成形用型を良く洗浄した後、再び、イオンプレーティン

グ法成膜装置を用いて、成形面に厚さ80nmのDLC:H膜を成膜した。DLC:H膜には、粗さや膜抜けなどの異常もなく、光学ガラスM-BACD12の連続成形においても、再度、光学素子として、良好な成形品を得ることができた。

### 【0031】

この様な、1000回成形、酸洗浄、水素系プラズマによるエッチングの処理、DLC:H膜成膜、の再生処理を100回繰り返したが、成形用型の成形面における実質的な表面劣化やDLC:H膜の成膜力低下は微小であり、成形品の外観品質において問題となる点は認められなかった。

### 【0032】

#### 比較例 1

実施例 1 において、1000回成形を行った後の光学素子成形用型の水素系ガスのプラズマによるエッチングの処理の代わりに、酸素ガスのプラズマによるエッチングの処理を行った。実施例 1 と同様に、酸洗浄した光学素子成形用型をハードタイプモードのプラズマ処理装置チャンバー内の基板上にセットして、チャンバー内が $5 \times 10^{-4}$ Torrになるまで、真空排気した後、酸素ガスをチャンバー内が $5 \times 10^{-3}$ Torrになるまで導入しながら、放電を行いプラズマを発生させ、酸素ガスのプラズマによるエッチングの処理を10分間行った。成形面を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察した結果、残留物は認められず、DLC:H膜が完全に除去された。AFMにより粗さを測定した結果、 $R_{max} = 19\text{nm}$ であり、母材成形面の表面形状は保全されていた。

### 【0033】

また、この処理後の光学素子成形用型を良く洗浄した後、再び、イオンプレーティング法成膜装置を用いて、成形面に厚さ80nmのDLC:H膜を成膜して光学ガラスM-BACD12の連続成形を開始したところ、350回程度のプレスにて、成形面にクモリやボツなどの外観不良が発生した。

### 【0034】

#### 比較例 2

実施例 1 において、1000回成形を行った後の光学素子成形用型の水素系ガスのプラズマによるエッチングの処理の代わりに、アルゴンガスのプラズマによるエ

エッチングの処理を行った。実施例 1 と同様に、酸洗浄した光学素子成形用型をハードタイプモードのプラズマ処理装置チャンバー内の基板上にセットして、チャンバー内が $5 \times 10^{-4}$ Torrになるまで、真空排気した後、アルゴンをチャンバー内が $5 \times 10^{-3}$ Torrになるまで導入しながら、放電を行いプラズマを発生させ、アルゴンのプラズマによるエッチングの処理を300分間行った。成形面を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡（SEM）によって観察した結果、成形面の全面にDLC:H膜が残存していた。

#### 【0035】

##### 実施例 2 ～ 6

型母材、炭素系離型膜、離型膜成膜法、離型膜の膜厚、光学ガラス、プレス条件、プラズマ処理前の洗浄、エッチング処理のガス（プラズマ源）を表 1 及び 2 のとおり変更した以外は、実施例 1 と同様に、再生処理を100回繰り返した。表のとおり、成形用型の成形面における実質的な表面劣化や炭素系離型膜の成膜力低下は微小であり、成形品の外観品質において問題となる点は認められなかった。

#### 【0036】

【表 1】

諸条件	実施例 1	比較例 1	実施例 2	実施例 3
型母材	SiC	SiC	WC	ステン
炭素系離型膜	DLC:H	DLC:H	ta-C	DLC
離型膜成膜法	イオンレーティング法	イオンレーティング法	FCA 法	スパッター法
光学ガラス (Tg/Ts)	M-BaCD12 (500°C/540°C)	M-BaCD12 (500°C/540°C)	M-LAF81 (500°C/535°C)	C5000 (365°C/403°C)
プレス条件	620°C/1 分間	620°C/1 分間	600°C/2 分間	450°C/2 分間
プラズマ処理前 の洗浄処理	20%の酸性フッ化 アンモニウム水溶液 /30 分間浸漬	20%の酸性フッ化 アンモニウム水溶液 /30 分間浸漬	10%のKOH水溶液/ 5 分間浸漬	なし
プラズマ源ガス	水素ガス 3.5% アルゴンガス 96.5%	酸素ガス	水素ガス	水素ガス 3.5% アルゴンガス 96.5%
再生処理の結果 ***	◎	×	◎	○



【0037】

【表2】

諸条件	実施例4	実施例5	実施例6	比較例2
型母材	WC	SiC	結晶化ガラス**	SiC
炭素系離型膜	DLC	第1層DLC:H 第2層DLC	第1層C 第2層DLC:H	DLC:H
離型膜成膜法	スパッター法	第1層: イオンプレーティング法 第2層: スパッター法	第1層: アセチレンガスの熱分解 第2層: イオンプレーティング法	イオンプレーティング法
M0 用光学ガラス (Tg/Ts)	M-LAC130 (520°C/560°C)	M-NbFD130 (560°C/600°C)	C5000 (365°C/403°C)	M-BaCD12 (500°C/540°C)
プレス条件	620°C/1分間	660°C/2分間	450°C/2分間	620°C/1分間
プラズマ処理前の 洗浄処理	5%の酸性フッ化 アンモニウム水溶液/ 10分間浸漬	5%の酸性フッ化 アンモニウム水溶液/10 分間浸漬	なし	20%の酸性フッ化 アンモニウム水溶液/ 30分間浸漬
プラズマ源ガス	水素ガス5% アルゴンガス95%	水素ガス	水素ガス3.5% アルゴンガス96.5%	アルゴンガス
再生処理の結果 ***	○	◎	○	×

\* プレス圧力; 100~200 k g / c m<sup>2</sup>

\*\* HOYA (株) 製クリストロンゼロ

\*\*\* 再生処理の結果; 同一型で再生処理を100回繰り返したまでの光学素子の外観

◎: 100回の再生繰り返して、フレ、クモリ、白濁が見られない

○: 100回の再生繰り返して、フレ、クモリ、白濁の生じたものが計30個以内

×: 再生繰り返して、フレが発生

## 【 0 0 3 8 】

## 実施例 7

実施例 1 において、1000回成形を行った後の光学素子成形用型の水素系ガスのプラズマによるエッチングの処理の代わりに、酸洗浄した光学素子成形用型を、図 3 に示す様に UV ランプの出力 350W の UV オゾン処理装置内にセットして、チャンバー内が  $5 \times 10^{-3}$  Torr になるまで、真空排気した後、酸素ガスをチャンバー内が大気圧になるまで導入し、UV ランプを点灯し、UV オゾン処理を 20 分間行った。

## 【 0 0 3 9 】

成形面を光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM)、原子間力顕微鏡 (AFM) によって観察した結果、残留物は認められず、DLC:H 膜が完全に除去された。また、AFM により粗さを測定した結果、 $R_{max} = 25\text{nm}$  であり、母材成形面の表面形状は保全されていた。

## 【 0 0 4 0 】

この処理後の光学素子成形用型を良く洗浄した後、再び、イオンプレーティング法成膜装置を用いて、成形面に厚さ 30nm の DLC:H 膜を成膜した。DLC:H 膜には、粗さや膜抜けなどの異常もなく、光学ガラス M-BACD12 の連続成形においても、再度、光学素子として、良好な成形品をえることができる。

## 【 0 0 4 1 】

この様な、1000回成形、酸洗浄、水素系プラズマによるエッチング又はアッシングの処理、DLC:H 膜成膜、の再生処理を 100 回繰り返したが、成形用型の成形面における実質的な表面劣化や DLC:H 膜の成膜力低下は微小であり、成形品の外観品質において問題となる点は認められなかった。

## 【 0 0 4 2 】

## 比較例 3

実施例 7 において、1000回成形を行った後の光学素子成形用型の UV オゾン処理の代わりに、酸素プラズマによるエッチング処理を行った。酸洗浄した光学素子成形用型をハードタイプモードのプラズマ処理装置チャンバー内の基板上にセットして、チャンバー内が  $5 \times 10^{-4}$  Torr になるまで、真空排気した後、酸素ガスをチャンバー内が  $5 \times 10^{-3}$  Torr になるまで導入しながら、放電を行いプラズマを発生さ

せ、酸素プラズマによるエッチング処理を5分間行った。成形面を光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡（SEM）、原子間力顕微鏡（AFM）によって観察した結果、残留物は認められず、DLC:H膜が完全に除去された。しかし、AFMにより粗さを測定した結果、 $R_{max}=41\text{nm}$ であり、母材成形面の粗れが進行した。

#### 【0043】

また、この処理後の光学素子成形用型を良く洗浄した後、再び、イオンプレーティング法成膜装置を用いて、成形面に厚さ30nmのDLC:H膜を成膜して光学ガラスM-BACD12の連続成形を開始したところ、125回程度のプレスにて、成形面にクモリやボツなどの外観不良が発生した。

#### 【0044】

##### 比較例 4

実施例7において、1000回成形を行った後の光学素子成形用型のUVオゾン処理の代わりに、酸素雰囲気中、800℃の温度で30分間、加熱処理を行った。成形面を光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡（SEM）、原子間力顕微鏡（AFM）によって観察した結果、残留物は認められず、DLC:H膜が完全に除去された。しかし、AFMにより粗さを測定した結果、 $R_{max}=69\text{nm}$ であり、母材成形面の粗れが進行した。

また、この処理後の光学素子成形用型を良く洗浄した後、再び、イオンプレーティング法成膜装置を用いて、成形面に厚さ30nmのDLC:H膜を成膜して光学ガラスM-BACD12の連続成形を開始したところ、20回程度のプレスにて、成形面にクモリやボツなどの外観不良が発生した。

#### 【0045】

##### 実施例 8～12

型母材、炭素系離型膜、離型膜成膜法、離型膜の膜厚、光学ガラス、プレス条件、UVオゾン処理前の洗浄、UVオゾン処理の有無を表3及び4のとおり変更した以外は、実施例7と同様に、再生処理を100回繰り返した。表のとおり、成形用型の成形面における実質的な表面劣化や炭素系離型膜の成膜力低下は微小であり、成形品の外観品質において問題となる点は認められなかった。

#### 【0046】

【表 3】

諸条件	実施例 7	比較例 3	比較例 4	実施例 8
型母材	SiC	SiC	SiC	ステン
炭素系離型膜	DLC:H	DLC:H	DLC:H	DLC
離型膜成膜法	イオンレーティング法	イオンレーティング法	イオンレーティング法	スパッタ法
離型膜膜厚	30nm	30nm	30nm	20nm
M0 用光学ガラス (Tg/Ts)	M-BaCD12 (500°C/540°C)	M-BaCD12 (500°C/540°C)	M-BaCD12 (500°C/540°C)	C5000 (365°C/403°C)
プレス*条件	620°C/1 分間	620°C/1 分間	620°C/1 分間	450°C/2 分間
UV オゾン処理前の洗 浄処理	20%の酸性フッ化 アンモニウム水溶液 /30 分間浸漬	20%の酸性フッ化 アンモニウム水溶液 /30 分間浸漬	20%の酸性フッ化 アンモニウム水溶液/ 30 分間浸漬	なし
UV オゾン処理の有無	有。酸素ガス中 20 分	無。酸素プラズマ によるエッチング 又はアッシング	無。酸素ガス中 30 分	有。乾燥空气中 15 分
基板加熱	なし		800°C	なし
再生処理の結果***	○	×	×	○

\*プレス圧力; 100~200 kg/cm<sup>2</sup>

【0047】

【表 4】

諸条件	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
型母材	WC	SiC	SiC	結晶化ガラス**
炭素系離型膜	ta-C	第1層 DLC:H 第2層 DLC	第1層 DLC:H 第2層 ta-C	第1層 C 第2層 DLC:H
離型膜成膜法	FCVA (Filtered Cathodic Arc) 法	第1層: イオンプレーティング法 第2層: スパッター法	第1層: イオンプレーティング法 第2層: FCV 法	第1層: アセレンガスの熱分解 第2層: イオンプレーティング法
離型膜膜厚	80nm	160nm	120nm	200nm
MO 用光学ガラス (Tg/Ts)	M-LAC130 (520°C/560°C)	M-NbFD130 (560°C/600°C)	M-LAF81 (500°C/535°C)	C5000 (365°C/403°C)
プレス*条件	620°C/1 分間	660°C/2 分間	620°C/1 分間	450°C/2 分間
UV オゾン処理前 の洗浄処理	5%の酸性フッ化 アンモニウム水溶液 /10 分間浸漬	5%の酸性フッ化 アンモニウム水溶液 /10 分間浸漬	20%の酸性フッ化 アンモニウム水溶液 /15 分間浸漬	なし
UV オゾン処理	酸素ガス中 30 分	空気中 40 分	乾燥空気中 30 分	酸素ガス中 50 分
基板加熱	400°C	なし	300°C	300°C
再生処理の結果 ***	◎	○	◎	○

\* プレス圧力; 100~200 kg/cm<sup>2</sup>

\*\* HOYA (株) 製クリストロンゼロ

\*\*\* \*\*再生処理の結果; 同一型で再生処理を 100 回繰り返したまでの光学素子の外観

◎: 100 回の再生繰り返しで、フレ、クモリ、白濁が見られない

○: 100 回の再生繰り返しで、フレ、クモリ、白濁の生じたものが計 30 個以内

×: 再生繰り返しで、フレが発生

【 0 0 4 8 】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、成形面に炭素系被覆を施した成形用型を用いて光学素子の成形を行うことで、その成形用型の被覆層が劣化した場合であっても、水素系ガスのプラズマによるエッチングまたはUVオゾン処理を施すことにより該被覆層を除去して、良好な精度の成型品が得られ、コストと時間がかからない成形用型の再生方法を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 成形面に炭素系被覆を施した成形用型の説明図。

【図 2】 ハードタイプモードのプラズマ処理装置の説明図。

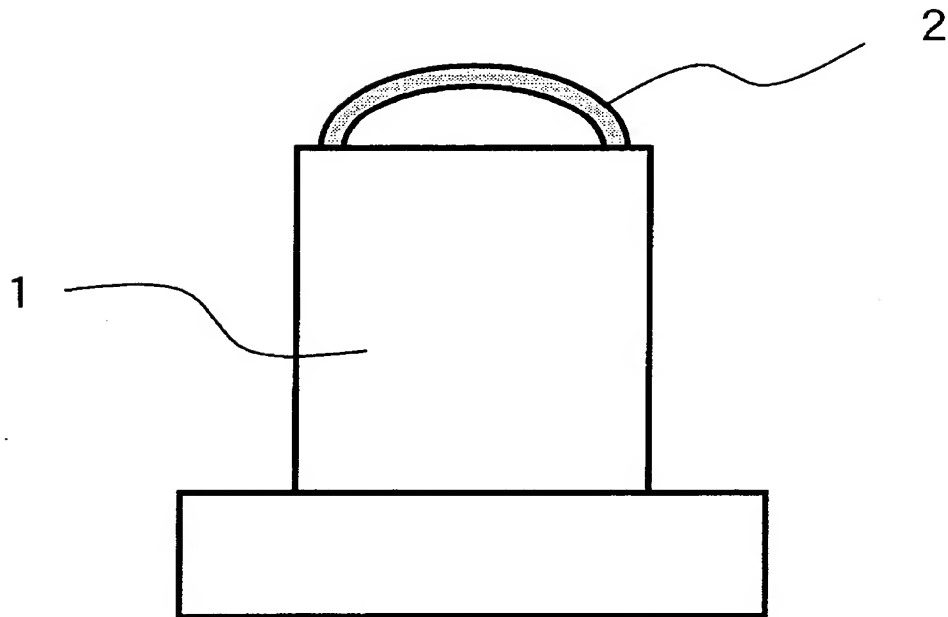
【図 3】 UVオゾン処理装置の説明図。

## 【符号の説明】

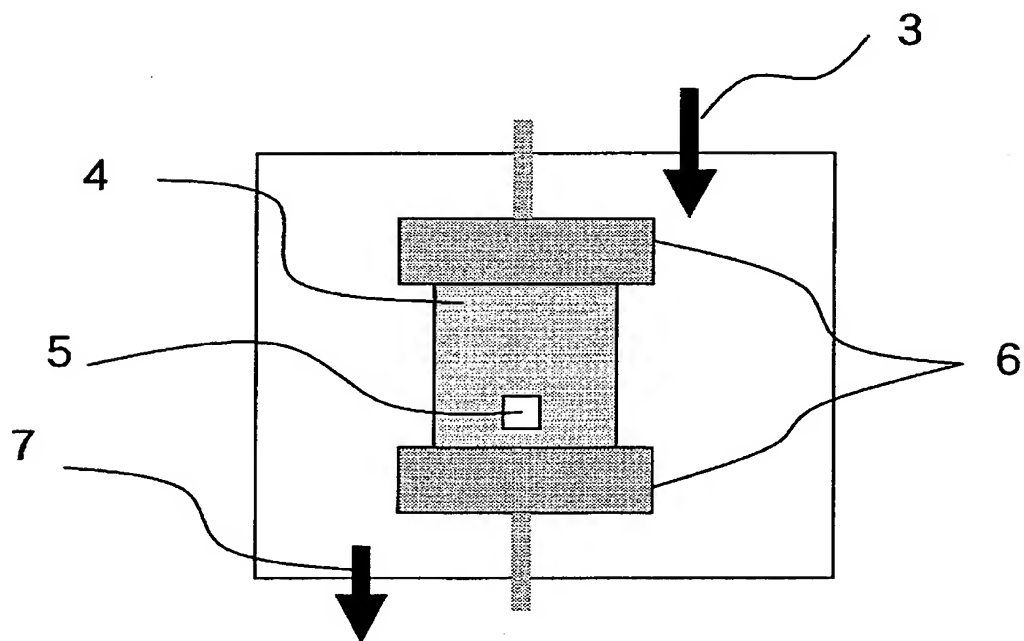
- 1 型母材
- 2 ガラス素材を成形する成形面に設けた炭素皮膜（離型膜）
- 3 ガス導入口
- 4 プラズマ
- 5 試料
- 6 電極
- 7 排気口
- 8 ガス導入口
- 9 UVランプ
- 10 試料
- 11 ヒーター
- 12 排気口

【書類名】 図面

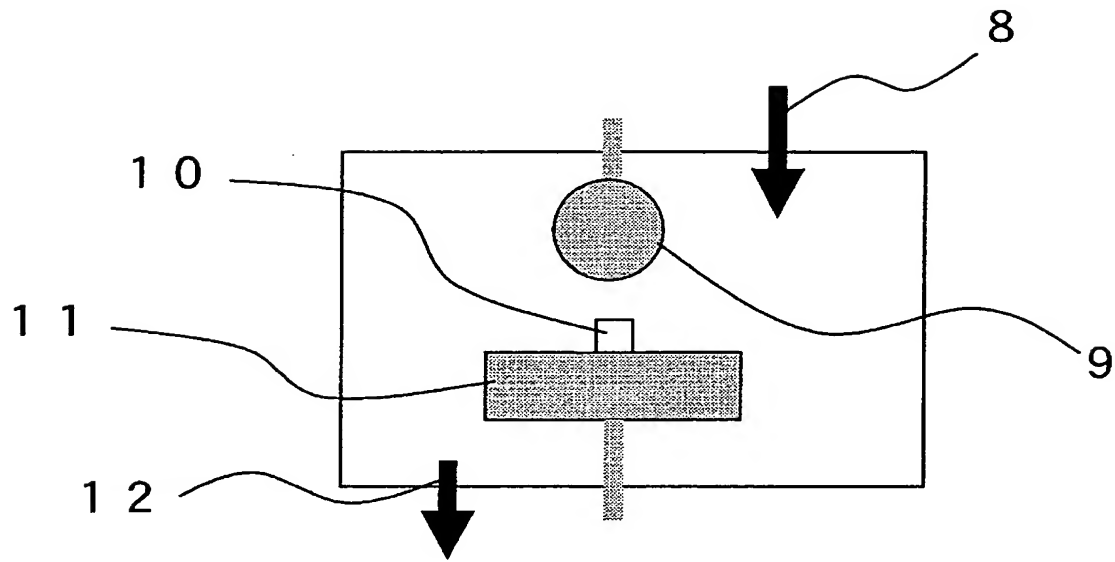
【図 1】



【図 2】



【図 3】





**【書類名】 要約書****【要約】****【課題】**

**【解決手段】** 成形面に炭素系被覆層を有する成形用型から前記被覆層を除去することを含む、成形用型の再生方法。前記被覆層の除去を水素系ガスのプラズマによるエッチングまたはUVオゾン処理により行う。成形面に炭素系被覆層を有する成形型で、加熱軟化したガラス素材をプレス成形することを含むガラス光学素子の製造方法。前記成形型は、成形面に炭素系被覆層を有する成形型の前記被覆層を水素系ガスのプラズマによるエッチングまたはUVオゾン処理で除去し、次いで、被覆層が除去された成形面上に炭素系膜を被覆することで再生されたものである。

**【選択図】**

特願 2 0 0 2 - 2 6 4 9 5 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 1 3 2 6 3 ]

- |          |                        |
|----------|------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 1 6 日    |
| [変更理由]   | 新規登録                   |
| 住 所      | 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 |
| 氏 名      | ホーヤ株式会社                |
|          |                        |
| 2. 変更年月日 | 2 0 0 2 年 1 2 月 1 0 日  |
| [変更理由]   | 名称変更                   |
| 住 所      | 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 |
| 氏 名      | H O Y A 株式会社           |